

焼漆塗膜の硬化過程と温度およびラッカーゼの影響¹⁾

蛭川 彰・畑 篤

(平成元年12月20日受理)

要 旨

生漆および生漆に漆の主成分ウルシオールを30～99wt.%加えた塗液を130～170℃で硬化した。漆塗膜はアセトン抽出し、その抽出部を分析した。硬化条件が130℃で5時間、150℃で4時間、160℃や170℃では3時間位まではアセトン抽出量が大きく減少した。また、アセトン抽出部に存在する不飽和側鎖のウルシオールは高温または時間経過とともに少なくなるが、飽和側鎖のウルシオールは残留した。

キーワード

生漆, ウルシオール, ラッカーゼ, 硬化反応

1. 緒 言

漆が乾くためには、温度と相対湿度が重要な役割をはたすことはよく知られている²⁾。漆の塗り物は15～25℃では相対湿度75～85%の“漆風呂”に入れ一夜放置して乾燥される。この過程で漆はゾルからゲルに移行し、塗膜となる。しかし、漆は温度が上昇すると乾きにくくなり、100℃付近では乾燥せず、120℃を超えると再び乾燥する。高温での乾燥方法は焼付漆と称し、古くから鎧や兜の金具類の保護用に用いられてきた。一方、近年の小形電子部品の保護塗料として、エポキシ系樹脂が広く用いられている。しかし、その種の樹脂材料を用いた場合、樹脂中にイオン性不純物が含まれていると、電子部品の性能に悪い影響を与える。そのため、耐湿性、耐久性に優れ、しかもイオン性不純物を含まないと言

われている漆を焼付け、電子部品用保護塗料として用いる研究も行われているが、焼付漆の硬化過程についてはほとんど研究例がなく、古く、大橋ら⁴⁾がその硬化条件について述べているにすぎない。

本研究では漆の高温硬化法について、生漆および生漆に漆の主成分ウルシオールを加えた塗液を調整し、硬化温度および時間を変えて塗膜を作製し、塗膜のアセトン抽出を行い、未硬化部分の成分からその硬化過程を推察した。

2. 実 験

2.1 試料

生漆は中国産漆(大場商店)を使用した。ウルシオールの抽出は既報⁵⁾の方法にしたがった。生漆に3倍量のアセトンを加えて3時間かくはんし、アセトン不溶の多糖類を濾過で

除去した後、濾液のアセトン減圧除去したものを使用した。

2.2 漆塗膜の作製

漆をドクターブレード(膜厚0.1mm)を用いてガラス板上に引き、30分経過後、所定温度に設定した乾燥器で、所定時間乾燥した。硬化後、放冷し90℃の湯水に20分間浸して塗膜を剥し、風乾したものを試料として用いた。

2.3 塗膜のアセトン抽出

2～4 mm²の大きさに切断した塗膜約1 gをソックスレー抽出器を用いてアセトン100cm³で3時間抽出した。抽出部は400nmの吸光度を測定し、分光光度法により、その重量を換算した。残留部は110℃で1時間乾燥し、さらにデシケータ中で放冷した後、重量を求めた。

2.4 測定装置

高速液体クロマトグラフ装置はポンプにL-6000(日立製作所製)を、検出器にL-4200(日立製作所製)、カラムにGL-A120(日立化成工

業製)を用い、溶媒としてテトラヒドロフランを使用して測定した。核磁気共鳴装置はFT-NMR R-90H(日立製作所製)を、赤外分光光度計はFT-IR-4300(島津製作所製)、紫外分光光度計はUV-160(島津製作所製)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 硬化温度の影響

生漆の硬化温度を130～170℃まで変えて作製した塗膜のアセトン抽出量と硬化時間との関係を図1に示す。130℃, 1時間では硬化に使用されずにアセトン抽出された量は35.8%もあるが、時間経過とともに少なくなり、5時間では5.9%となった。また、硬化温度が高くなるとともにアセトン抽出量は減少し、170℃, 1時間の9.4%から170℃, 5時間では3.6%となった。150℃では4時間, 170℃では3時間位で抽出量が一定となり、硬化反応がほぼ終了していることを示している。図2には抽出部の分子量と硬化時間との関係を示した。生漆のアセトン可溶部の分子量は542であることから、130および140℃で硬化時間1時

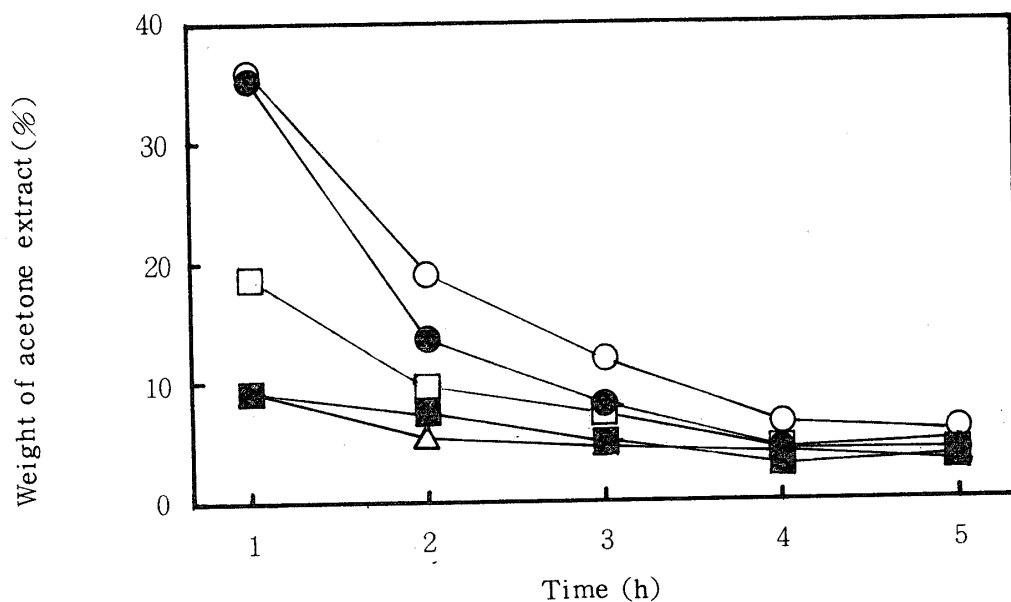


図1 生漆の硬化におよぼす温度の影響 (アセトン抽出量と反応時間)
Effect of temperature on the curing reaction of sap of lacquer tree
Reaction conditions ; ○ 130℃, ● 140℃, □ 150℃, ■ 160℃, △ 170℃.

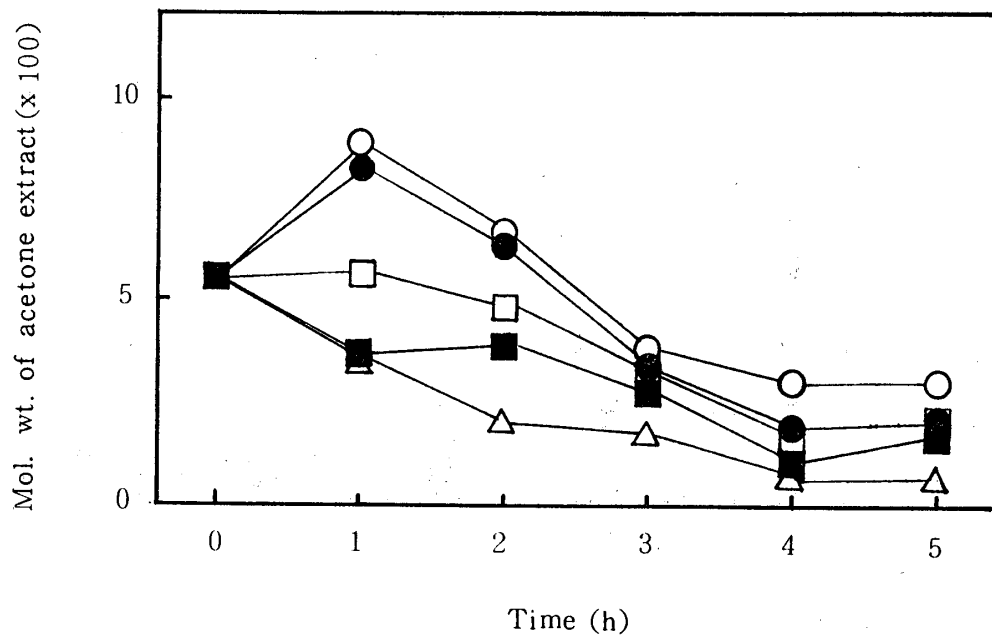


図2 生漆の硬化におよぼす温度の影響(アセトン抽出部の分子量と反応時間)
Effect of temperature on the curing reaction of sap of lacquer tree
Reaction conditions ; ○ 130°C, ● 140°C, □ 150°C, ■ 160°C, △ 170°C.

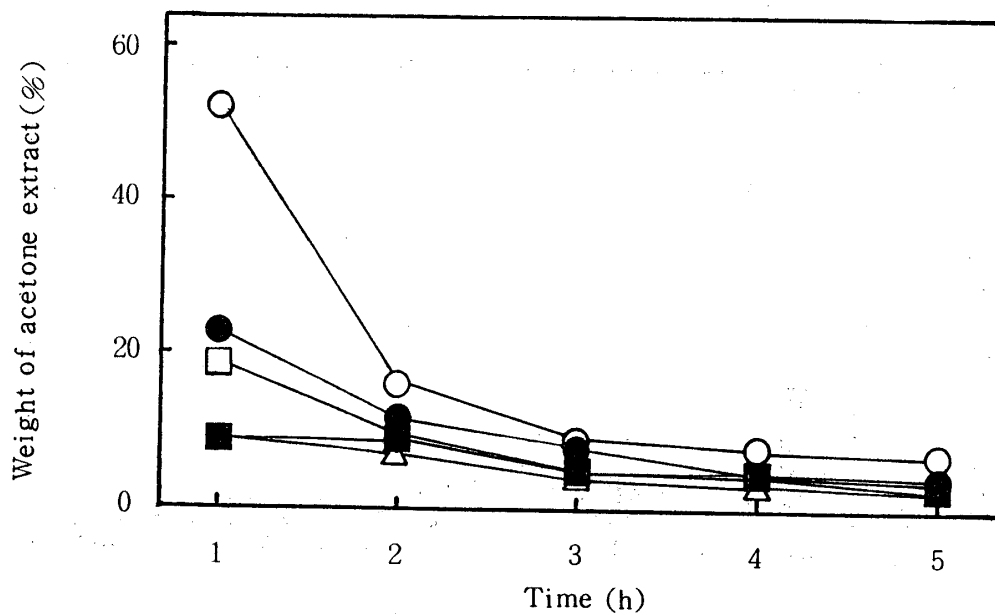


図3 ウルシオール30%を含む生漆の硬化におよぼす温度の影響(アセトン抽出量と反応時間)
Effect of temperature on the curing reaction of the sap containing 30% urushiol by weight
Reaction conditions ; ○ 130°C, ● 140°C, □ 150°C, ■ 160°C, △ 170°C.

間では分子量の増加が認められるが、その後は減少している。150°C、1時間では変化がなかったが、160および170°Cでは1時間です

に減少している。130°C、140°Cの反応初期で高分子量物が抽出されたのは、アセトン不溶化物となるまで充分大きな分子量にいたらな

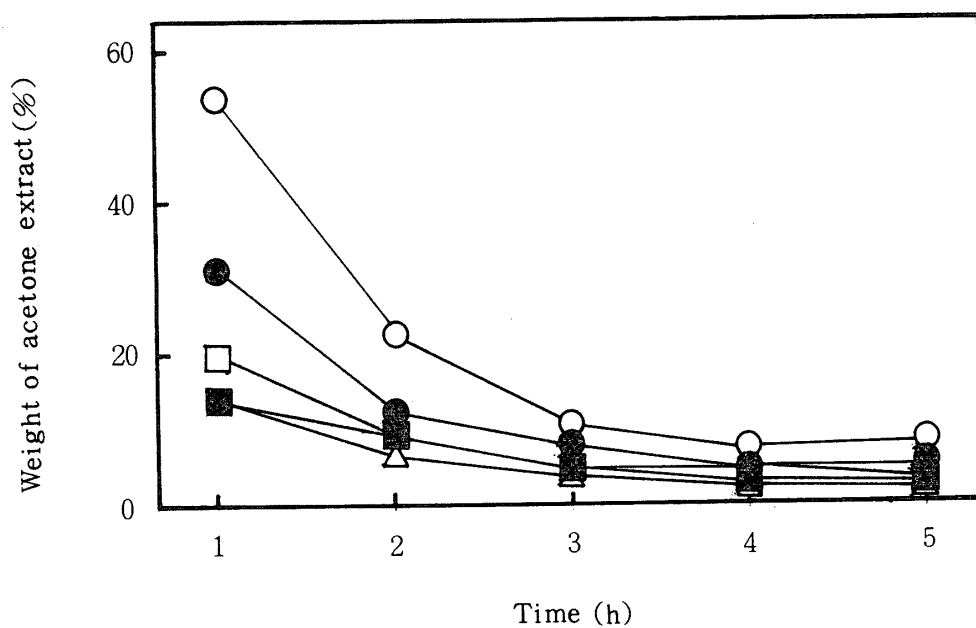


図4 ウルシオール60%を含む生漆の硬化におよぼす温度の影響（アセトン抽出量と反応時間）

Effect of temperature on the curing reaction of the sap containing 60% urushiol by weight

Reaction conditions ; ○ 130°C, ● 140°C, □ 150°C, ■ 160°C, △ 170°C.

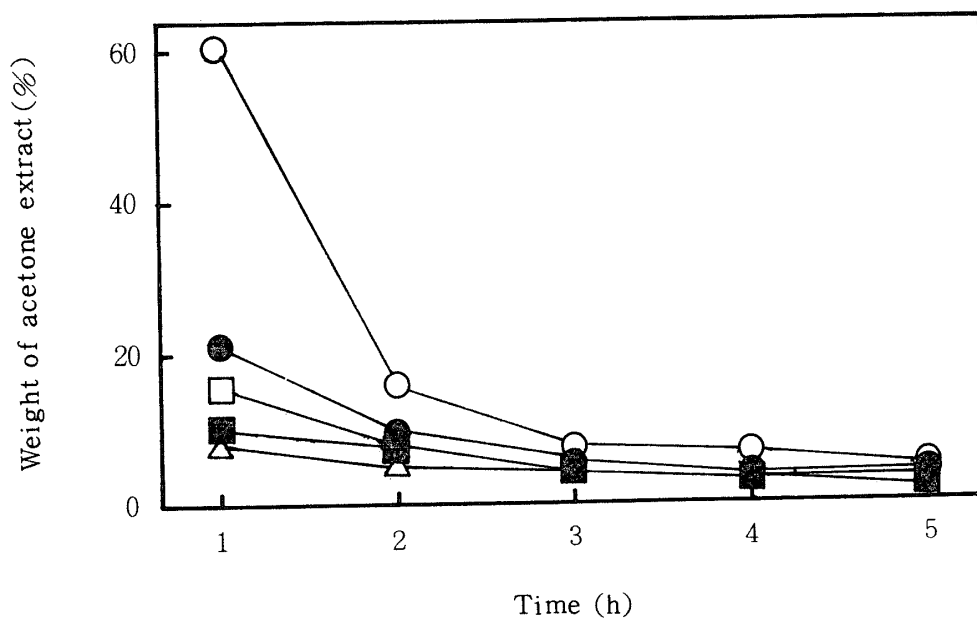


図5 ウルシオール90%を含む生漆の硬化におよぼす温度の影響（アセトン抽出量と反応時間）

Effect of temperature on the curing reaction of the sap containing 90% urushiol by weight

Reaction conditions ; ○ 130°C, ● 140°C, □ 150°C, ■ 160°C, △ 170°C.

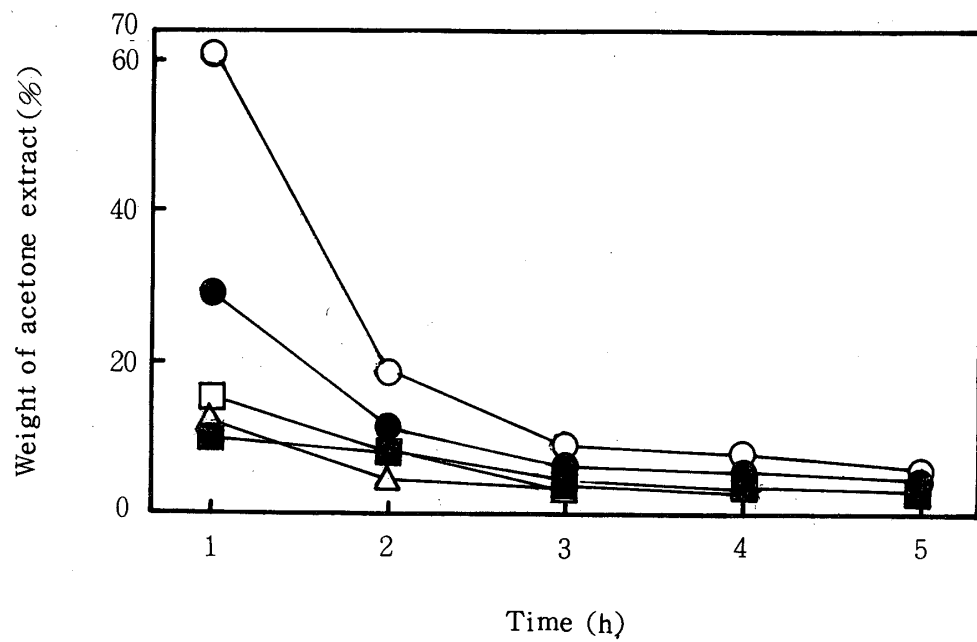


図6 ウルシオール99%を含む生漆の硬化におよぼす温度の影響 (アセトン抽出量と反応時間)

Effect of temperature on the curing reaction of the sap containing 99% urushiol by weight

Reaction conditions ; ○ 130°C, ● 140°C, □ 150°C, ■ 160°C, △ 170°C.

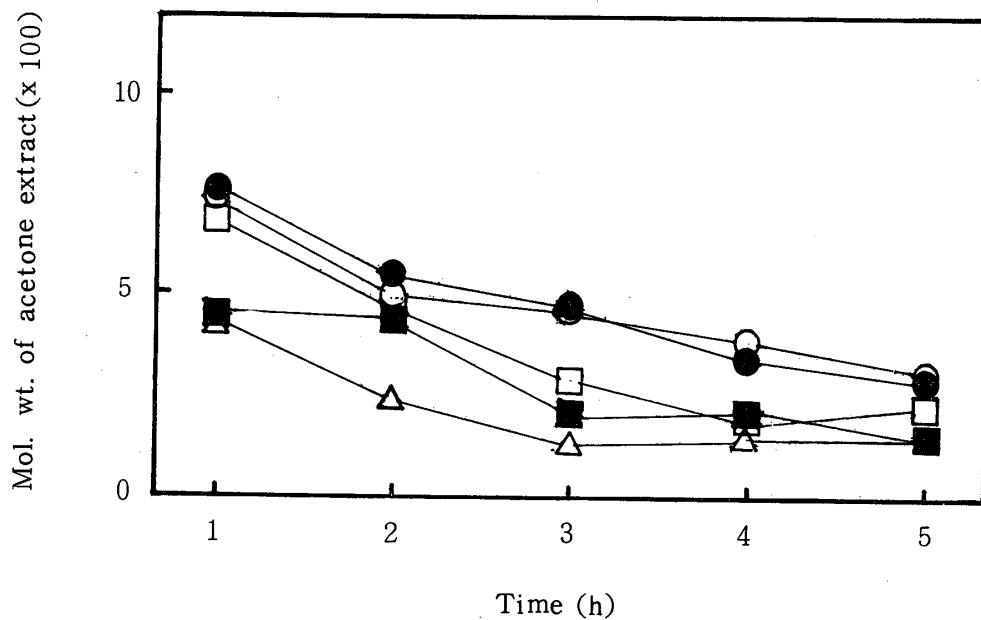


図7 ウルシオール30%を含む生漆の硬化におよぼす温度の影響 (アセトン抽出部の分子量と反応時間)

Effect of temperature on the curing reaction of the sap containing 30% urushiol by weight

Reaction conditions ; ○ 130°C, ● 140°C, □ 150°C, ■ 160°C, △ 170°C.

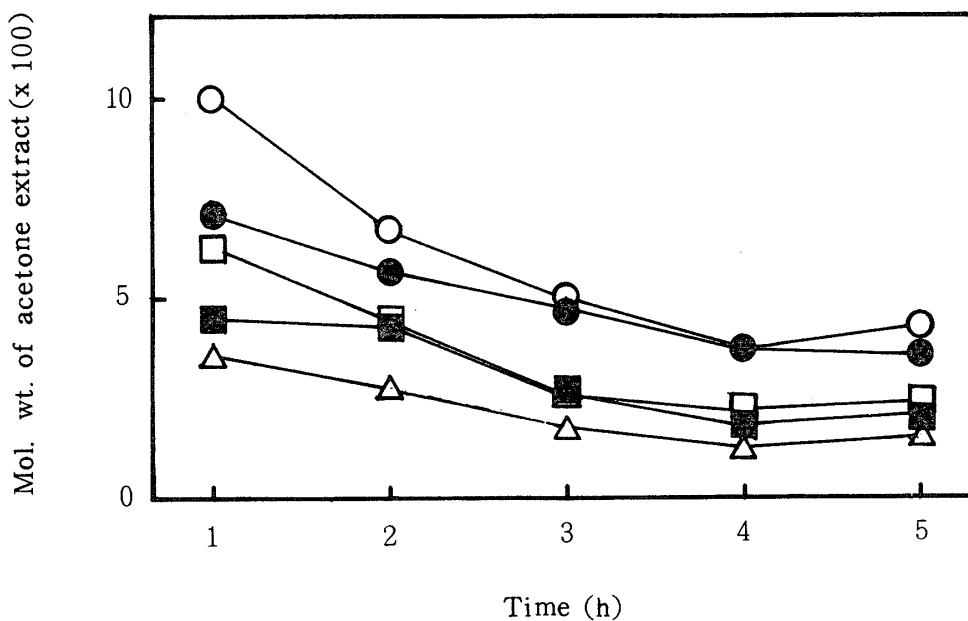


図8 ウルシオール60%を含む生漆の硬化におよぼす温度の影響（アセトン抽出部の分子量と反応時間）

Effect of temperature on the curing reaction of the sap containing 60% urushiol by weight

Reaction conditions ; ○ 130°C, ● 140°C, □ 150°C, ■ 160°C, △ 170°C.

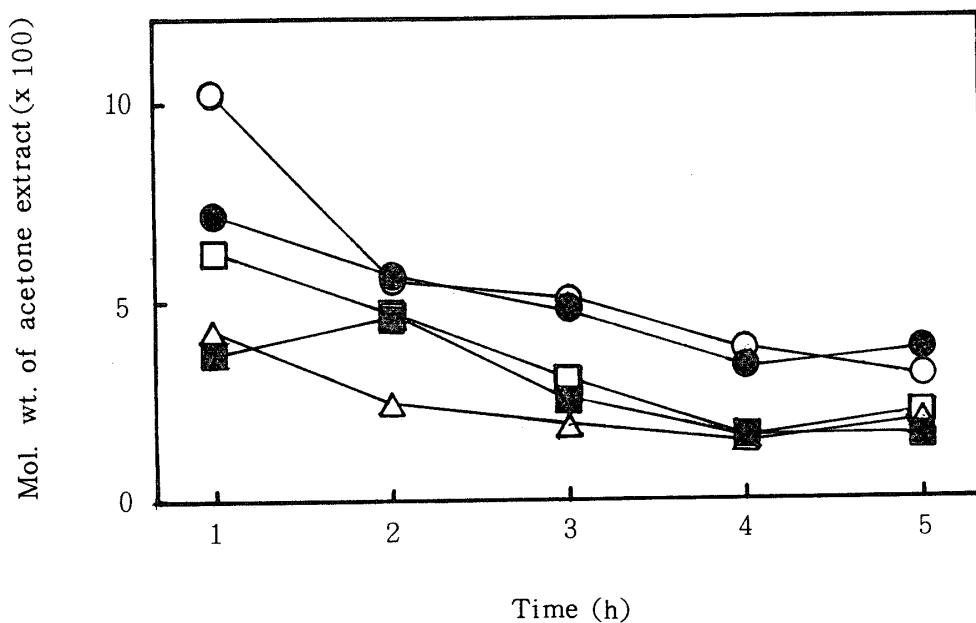
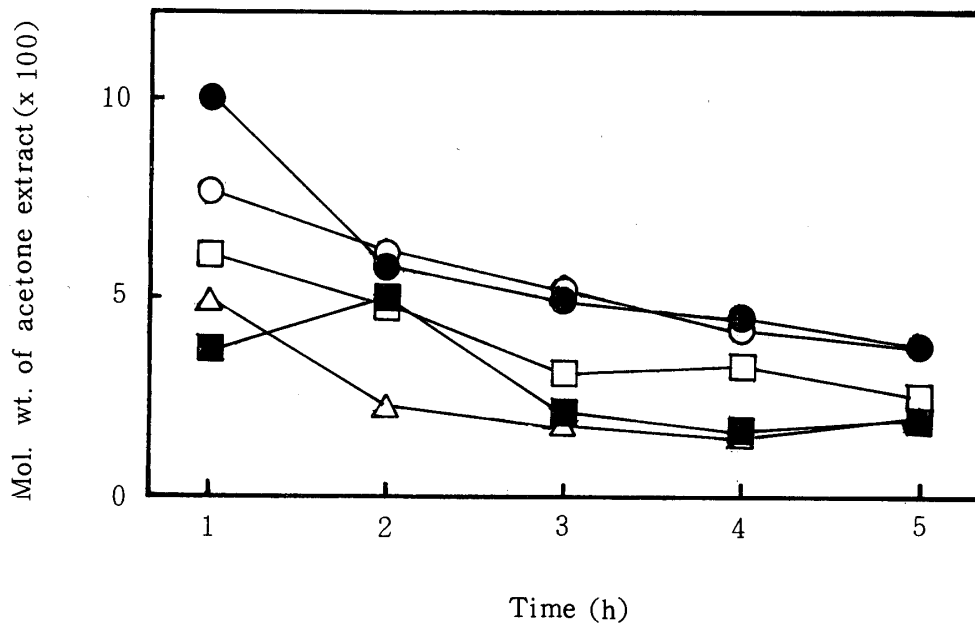


図9 ウルシオール90%を含む生漆の硬化におよぼす温度の影響（アセトン抽出部の分子量と反応時間）

Effect of temperature on the curing reaction of the sap containing 90% urushiol by weight

Reaction conditions ; ○ 130°C, ● 140°C, □ 150°C, ■ 160°C, △ 170°C.



出部の分子量と反応時間)

Effect of temperature on the curing reaction of the sap containing 99% urushiol by weight

Reaction conditions ; ○ 130°C, ● 140°C, □ 150°C, ■ 160°C, △ 170°C.

かったためと思われる。

3.2 ラッカーゼの影響

生漆にウルシオールを重量%で30, 60, 90, 99%と変えて加えた塗液 (以下, ウルシオール30~99%と略記する。)を, 130, 140, 150, 160, 170°Cと硬化温度を変えて行った結果のなかで, 図3~6にはアセトン抽出量と硬化時間の関係を, 図7~10にはアセトン抽出部の分子量と硬化時間の関係を示す。アセトン抽出量はウルシオール%が高くなるにつれて多くなる傾向が認められる。しかも, 温度が低い場合に顕著であるが, 150, 160, 170°Cになると, その差はほとんど認められなくなり, ラッカーゼの影響よりも加温による酸化反応が主導的になっていることを示す。また, アセトン抽出部の分子量は出発生漆の542より130, 140, 150°Cでは反応初期の分子量は増大するが, それ以後は減少している。一方, 160, 170°Cでは, 時間経過とともに減少しており, アセトン不溶部が85%を超えると出発生漆の分子量より小さくなっている。しかし, アセ

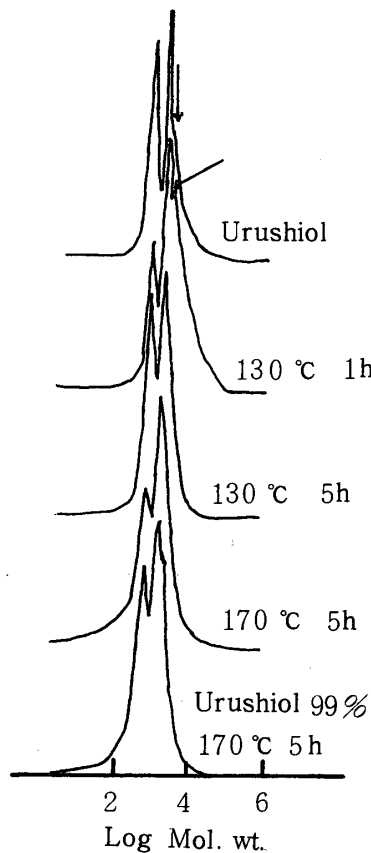


図11 ウルシオールおよび漆塗膜のアセトン抽出部のGPCデータ
GPC data of urushiol and acetone extracts from lacquer films

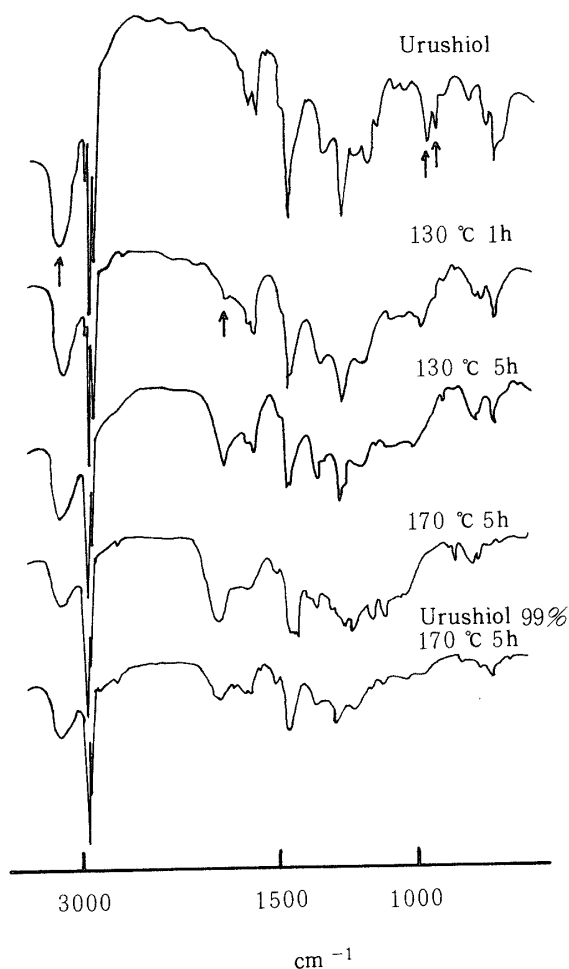


図12 ウルシオールおよび漆塗膜のアセトン抽出部のIRスペクトル
IR spectra of urushiol and acetone extracts from lacquer films

トン抽出量は本実験条件下では0とはならなかった。

3.3 アセトン抽出部のGPC

図11にウルシオールおよび生漆を130℃で1および5時間、170℃で5時間、ウルシオール99%を170℃で5時間で硬化した塗膜からのアセトン抽出部のGPCを示した。ウルシオールには2つの大きなピークと小さな肩が認められる。130℃で1時間の硬化物の抽出部には高分子側のピークが大きくなっている。一方、130℃、5時間になると、もとの原料のウルシオールに近いものになり、高分子側のピークが消失している。この傾向はウルシオール99%を170℃、5時間硬化させた結果とも変

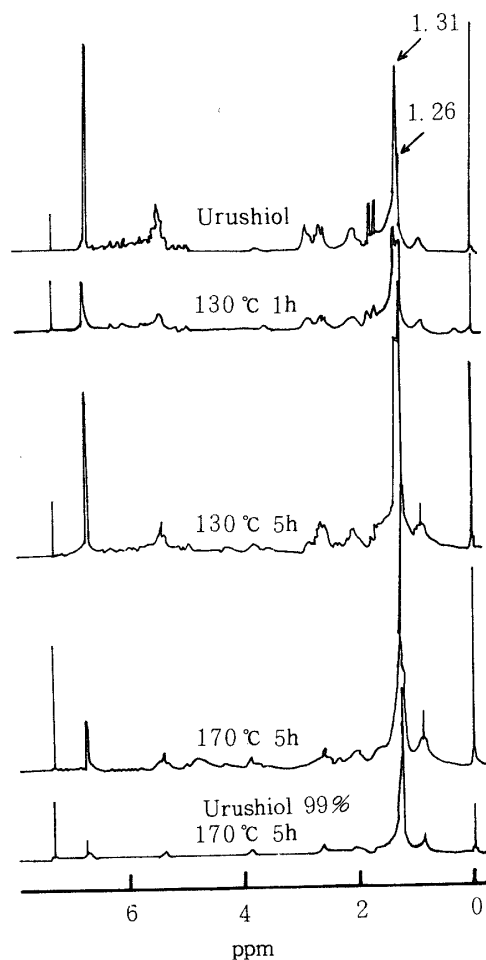


図13 ウルシオールおよび漆塗膜のアセトン抽出部の¹N NMRスペクトル
¹N NMR spectra of urushiol and acetone extracts from lacquer films

わらず、未反応部は出発ウルシオールと類似した分子量分布であることを示している。

3.4 アセトン抽出部のIR スペクトル

図12には図11と同一試料のIR スペクトルを示す。硬化物の抽出部では3500cm⁻¹の水酸基に起因する吸収は相対的に小さくなっている。一方、1700cm⁻¹付近のキノイドカルボニルの吸収は反応条件が長時間または高温になるにしたがって大きくなっている。しかし、ウルシオール99%ではそれほど大きくなり、顕著な差となっている。この事は生漆量が少ないため、ラッカーゼの酸化反応によって生成すると考えられているキノイド構造を経っていないことを示している。また、ウルシ

オールに存在する950 980 cm^{-1} 付近にみられる共役トリエンの吸収⁷⁾は減少しており、オレフィンによる酸化重合が進んでいることを示している。

3.5 アセトン抽出部の ^1H -NMR

図13に図11と同一試料の ^1H -NMR スペクトルを示す。ウルシオールはカテコール誘導体の混合物であるため、そのスペクトルも複雑であるが、ウルシオールの主成分 3-(8'Z, 11'E, 13'Z-ペンタデカトリエニル) カテコールの側鎖の3～6位の炭素上のプロトンの吸収が1.31ppmに、側鎖が飽和アルカンである3-ペンタデシルカテコールの側鎖の3～14位の炭素上のプロトンが1.26ppmに肩となって認められる。2.6ppm付近には芳香族に結

合している炭素上のプロトンが、2.8ppmにはオレフィンに由来するメチレン結合、さらに5.4～6.4ppmにかけてはオレフィンに帰属されるプロトンの吸収、6.7ppm⁸⁾には芳香族プロトンの吸収が認められる。これらの吸収のうち反応条件が厳しく成るにつれて1.31および2.8, 5.4～6.4ppmの吸収が減少し、170 $^{\circ}\text{C}$ 、5時間の抽出物には1.26と2.61ppmが残り、オレフィンの存在を示す吸収が小さくなり、3.4項のIRの結果と同様に高温・長時間になるにしたがい、オレフィンによる硬化が進んでいることを支持する結果を得た。

3.6 アセトン抽出物の ^{13}C -NMR

図14にはウルシオールおよび生漆とウルシオール99%を170 $^{\circ}\text{C}$ 、5時間硬化したアセトン

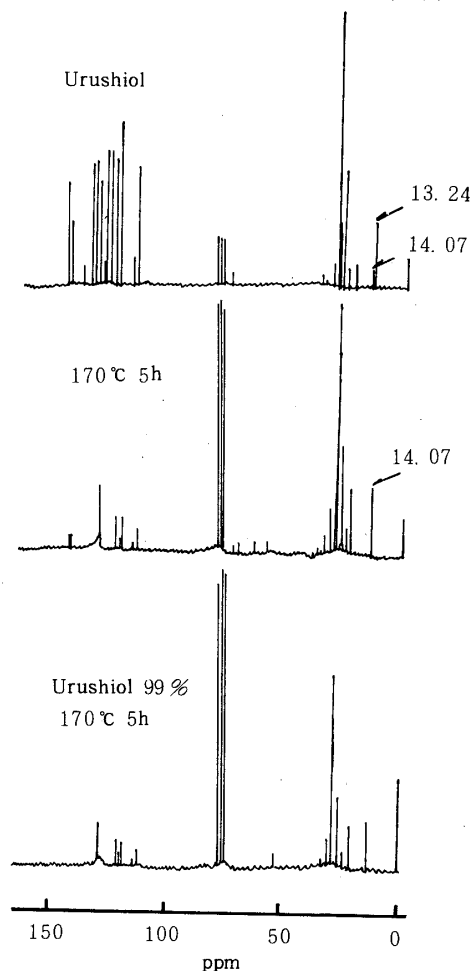


図14 ウルシオールおよび漆塗膜のアセトン抽出部の ^{13}C NMRスペクトル
 ^{13}C NMR spectra of urushiol and acetone extracts from lacquer films

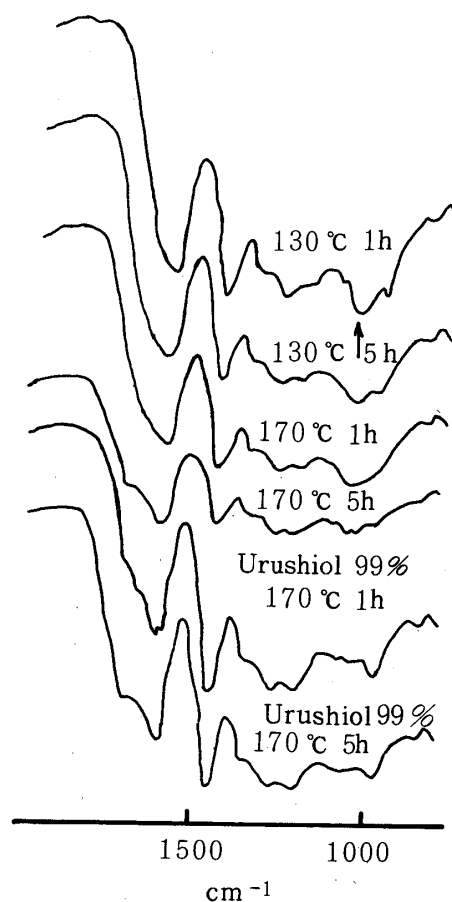


図15 漆塗膜のアセトン抽出残留部のIRスペクトル
IR spectra of lacquer films extracted with acetone

抽出部の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。ウルシオール⁹⁾のスペクトルには、13.24ppm にシス-オレフィンに結合した末端メチル基の吸収、14.07ppm に飽和アルキル基の末端メチル基の吸収が認められる。22~37ppm 付近にはアルカン類の吸収、72.3ppm にはオレフィンが酸化されたと思われる吸収、112~143ppm には芳香族および不飽和アルカンの炭素の吸収¹⁰⁾が認められる。これらの吸収のうち、とくに顕著な事は170℃、5時間の試料では、生漆およびウルシオール99%ともに13.24ppm の吸収、すなわち、シス-オレフィンに結合した末端のメチル基の吸収が消失し、飽和アルキル基の存在を示す14.07ppm の吸収のみになる事、および112~143ppm の吸収ではオレフィン炭素由来の吸収が消失し、芳香族炭素に由来する吸収のみとなっている。これらの事は、3.4や3.5項の結果と同様に不飽和側鎖を有するウルシオールが硬化反応に加わり、飽和アルキル側鎖のウルシオールのみが未反応のまま残っていることを示している。

3.7 アセトン抽出残留部の IR スペクトル

図15に生漆を130℃で1および5時間と170℃で1および5時間、ウルシオール99%を170℃、1および5時間硬化した場合のアセトン抽出残留部のIR スペクトルを示す。生漆からのものは1050 cm^{-1} 付近に多糖類に起因する吸収^{2a)}が認められるが、ウルシオール99%の場合には、当然のことながら、この吸収がほとんど認められない。

3.8 考 察

生漆は常温付近では脱水素酵素であるラッカーゼによる酵素酸化と酸素酸化により3次元化するものと考えられている¹¹⁾。しかし、高温領域では予想されたようにオレフィンの酸素酸化による3次元化反応が主流であることを示唆する結果を得た。図1の結果に見るよ

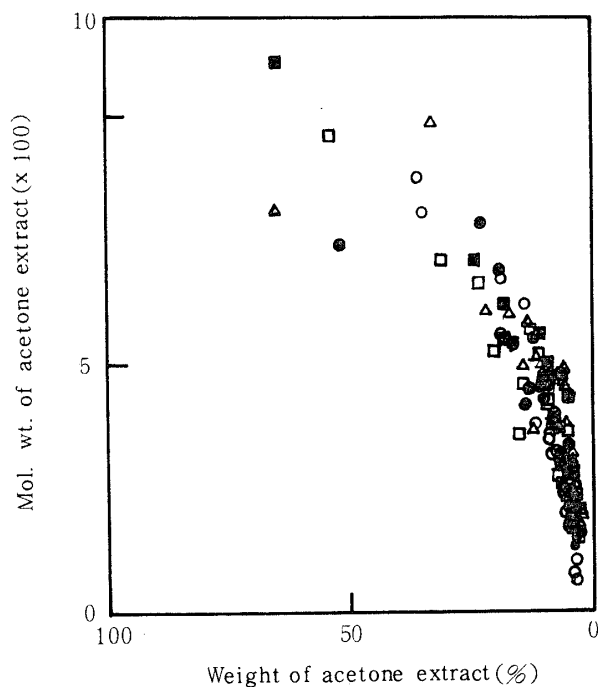


図16 分子量とアセトン抽出量との関係
Relationship between molecular weight and weight of acetone extract

うに、生漆を用いた場合、アセトン抽出量は130℃では5時間、150℃で4時間、160、170℃では3時間位までは大きく減少した。これ以後はあまり大きな変化が認められず、この付近が硬化の最適条件と思われるが、通常考えられているよりは、やや反応時間を長く必要とした。また、アセトン抽出量とその分子量との関係をまとめると図16のようになり、抽出量が多いほど分子量が高く、少なくなるにしたがって分子量が低下していることが明かである。分子量の低下の原因については明かにすることは出来なかったが、図13や14のスペクトルに帰属不明の吸収も出現している事から、一部熱分解物もあると思われる。また、図15の生漆からの塗膜のアセトン抽出残留物の結果からも明かなように、そのIRスペクトルには多糖類の吸収が存在していた。実用上の焼漆を作製する場合には、その用途から考えて撥水性などの機能も要求されることから、塗膜にアセトン不溶部、すなわち、親水性の多糖類を含まないことが望ましい。また、図

12でみられたようなラッカーゼの酸化作用を受けた成分も含まないことが望まれる。これらの事を考えあわせると、焼漆塗膜を作製する場合には、ウルシオールを割合を高めて夾

雑物が混入する条件を少なくして、硬化温度も高温よりも、むしろ低く抑えて、150℃、3時間位が適当と思われる。

引用文献・脚注

- 1) この報文を“機能性漆の開発研究 (第1報)”とする。
- 2) (a)熊野谿従: “漆の耐久性の自然化学”, 日本接着協会誌, **25**, 360(1989); (b)熊野谿従: “漆と伝統工芸”, 化学と教育, **36**, 233 (1988); (c)永瀬喜助, “漆の本” 研成社 (1986) pp.100-104.
- 3) 谷野克己, 藤城敏史, 渡辺英紀: “漆塗料の耐湿性と電子部品用保護塗料への応用”, 電気学会論文誌 A, **379** (1983).
- 4) 大橋嘉一: “漆の高温硬化法に就いて” 科学と工業, **27**, 154(1953); 松井悦造, “漆化学”, 日刊工業新聞, (1963) p70.
- 5) 日本分析化学会北海道支部編, “増補分析化学実験”, 化学同人, 1969, pp.285-330.
- 6) R. Oshima, Y. Ymauchi, C. Watanabe, and J. Kumanotani: “Enzymic Oxidative Coupling of Urushiol in Sap of the Lac Tree, *Rhus vernicifera*”, J. Chem. Soc., **50**, 2613 (1985).
- 7) J. Kumanotani: “The Chemistry of Japanese Lacquer: an ideal model of coating in future”, Fatipec XIII, 360 (1976).
- 8) Y. Du, R. Oshima, and J. Kumanotani: “Reversed-Phase Liquid Chromatographic Separation and Identification of Constituents of Urushiol in the Sap of the Lac Tree, *Rhus vernicifera*”, J. Chromatogr., **284**, 463 (1984).
- 9) 飽和アルカンに不飽和基が導入されることによる吸収のシフト値はアルケンの加成則 (R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill 著, 荒木 峻, 益子洋一郎, 山本 修訳, “有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMR, UV の併用”, 第4版, 東京化学同人 (1983) pp.242-244) に従って計算した。
- 10) M.A. ElSohly, P.D. Adawadar, C-Y. Ma, and C.E. Turner: “Separation and Characterization of Poison Ivy and Poison Oak Urushiol Components”, J. Natural Products, **45**, 532 (1982).

Effects of Temperature and Laccase for Preparing Films by the Curing Reaction of the Sap of Lacquer Tree¹⁾

Akira NINAGAWA and Atsushi HATA²⁾

(Received December 20, 1989)

ABSTRACT

The sap of lacquer tree and sap solutions containing 30-99 % urushiol by weight were cured at 130-170°C to prepare films. The films were extracted with acetone, and the extracts were analyzed. The amount of the acetone extracts decreased up to 5 hours at 130°C, 4 hours at 150°C, and 3 hours at 160 and 170°C. The amount of unsaturated side-chain urushiols in the acetone extracts decreased with an increase in both the reaction temperature and time, while that of saturated side-chain urushiols remained the same regardless of the reaction conditions.

KEY WORDS

Sap of lacquer tree, Urushiol, Laccase, Curing reaction

1) "Fine japan 1"

2) Department of Industrial Arts, Takaoka National College ; Futagami-machi, Takaoka, Toyama 933